



| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : G01N 27/28, 27/46, 27/30</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/12314</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Oktober 1990 (18.10.90)</p> |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 50%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT90/00027</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. April 1990 (04.04.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 783/89 4. April 1989 (04.04.89) AT</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: URBAN, Gerald [AT/AT]; Rembrandtstraße 19/8, A-1020 Wien (AT). NAUER, Gerhard [AT/AT]; Gerichtsgasse 19/18, A-1210 Wien (AT).</p> <p>(74) Anwälte: KRETSCHMER, Adolf usw. ; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.</p> </div> <div style="width: 45%; vertical-align: top;"> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div> | | |
| <p>(54) Title: MICRO-MULTI-ELECTRODE ARRANGEMENT</p> <p>(54) Bezeichnung: MIKRO-MEHRELEKTRODENANORDNUNG</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> </div> | | |
| <p>(57) Abstract</p> <p>In a micro-multi-electrode arrangement for electrochemical measurement and the generation of electroactive species, where the electrodes (1, 2, 3) are arranged on a carrier (5), there are an inner electrode (1) and at least two other electrodes (2, 3) with the inner electrode (1) circuited as the reference electrode and the other electrodes (2, 3) at least partly surrounding the inner electrode (1) in the projection on the carrier (5).</p> | | |
| <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Bei einer Mikro-Mehrelektrodenanordnung für elektrochemische Messung und Erzeugung elektroaktiver Spezies, bei welcher die Elektroden (1, 2, 3) auf einem Träger (5) angeordnet sind, sind eine innere Elektrode (1) und wenigstens zwei weitere Elektroden (2, 3) vorgesehen, wobei die innere Elektrode (1) als Referenzelektrode beschaltet ist und die weiteren Elektroden (2, 3) die innere Elektrode (1) in der Projektion auf den Träger (5) zumindest teilweise umgeben.</p> | | |

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | ES | Spanien | ML | Mali |
| AU | Australien | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BE | Belgien | GA | Gabon | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| BJ | Benin | IT | Italien | SD | Sudan |
| BR | Brasilien | JP | Japan | SE | Schweden |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SU | Soviet Union |
| CG | Kongo | LJ | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CH | Schweiz | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| CM | Kamerun | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik | MC | Monaco | | |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |

Mikro-Mehrelektrodenanordnung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf eine Mikro-Mehrelektrodenanordnung für elektrochemische Messung und Erzeugung elektroaktiver Spezies, bei welcher die Elektroden auf einem Träger angeordnet sind.
- 10 Für die sichere Detektion und Erzeugung geringster Mengen elektroaktiver Spezies sind bisher keine geeigneten Mikro-Mehrelektrodenanordnungen bekannt geworden. Ein wesentliches Problem bei der Untersuchung elektrochemischer Prozesse für die Messung und Erzeugung elektroaktiver Spezies, insbeson-
- 15 dere auf dem Gebiet der Biologie, besteht darin, eine geeignete Oberflächenbeschaffenheit und Geometrie der verwendeten Elektroden bzw. Elektrodenmaterialien zu erzielen. Nur gleichmäßige und weitgehend reproduzierbare homogene Morphologie kann eine einheitlich ablaufende Elektroden-
- 20 reaktion ermöglichen, wie dies für Messungen geringer Ströme und Messungen unter räumlich besonders beengten Verhältnissen von Bedeutung ist.

Miniatürisierte Elektroden für die vorgesehenen Verwendungs-

25 zwecke müssen bei Oberflächen im Quadratmikrometerbereich eine bestimmte Materialbeschaffenheit der Oberfläche aufweisen. Für Messungen im biologischen Bereich muß sichergestellt werden, daß durch entsprechend niederen Stoffumsatz das elektrochemische System nicht gestört wird, wodurch

30 allerdings in Kauf genommen werden muß, daß durch die Elektroden äußerst geringe Ströme fließen. Bei potentiodynamischen Messungen muß eine derartige Mikroelektrodenanordnung bei Anstiegsgeschwindigkeiten des Potentials von bis zu 100 mV/s noch diffusionskontrollierte Ströme ermöglichen,

35 deren Höhe ähnlich den Vorgängen bei der Polarographie direkt

- 2 -

proportional der Konzentration der elektroaktiven Spezies in der untersuchten Elektrolytlösung ist.

Mit den geforderten Mikro-Mehrelektrodenanordnungen soll in
5 erster Linie die Möglichkeit geschaffen werden, elektrochemische Untersuchungen in Bereichen durchzuführen, die bisher einer Untersuchung nicht zugänglich waren. Neben Untersuchungen in biologischen Geweben sind hiebei auch Untersuchungen in elektrochemischen Reaktoren, in Batteriesystemen
10 und bei Korrosionsuntersuchungen von besonderer Bedeutung, bei welchen bisher mit konventionellen Makroelektroden Messungen nicht durchführbar waren.

Es ist bereits bekannt, einzelne Mikroelektroden einzusetzen
15 und für Messungen eine Mehrzahl derartiger Einzel-Mikroelektroden zu verwenden. Derartige Einzel-Mikroelektroden wurden für potentiostatische und potentiodynamische Messungen vorgeschlagen, wobei mitunter mehrere planare Elektroden parallel zueinander angeordnet wurden. Auch derartige
20 Elektrodenanordnungen, bestehend aus einer Mehrzahl von einzelnen Mikroelektroden, haben jedoch den gravierenden Nachteil, daß zwischen Meß- und Gegenelektrode bzw. Referenzelektrode ein großer Spannungsabfall beobachtet wird und daß die Stromdichte-Verteilung in keiner Weise homogen
25 ist. Mit derartigen einzelnen Mikroelektroden läßt sich eine definierte Geometrie der Elektrodenoberflächen zueinander nicht ohne weiteres aufrechterhalten und es sind daher reproduzierbare Messungen nicht ohne weiteres möglich.

30 Ziel der Erfindung ist es, eine Mikro-Mehrelektrodenanordnung zu schaffen, welche sich durch definierte Geometrie und bei elektrochemischen Messungen reproduzierbare Meßwerte auszeichnet und gleichzeitig die Störanfälligkeit verringert und weitgehend rauschfreie Messungen ermöglicht. Zur Lösung
35 dieser Aufgabe besteht die erfindungsgemäße Mikro-Mehrelektrodenanordnung im wesentlichen darin, daß eine innere

- 3 -

Elektrode und wenigstens zwei weitere Elektroden vorgesehen sind, wobei die innere Elektrode als Referenzelektrode beschaltet ist und die weiteren Elektroden die innere Elektrode in der Projektion auf den Träger zumindest teilweise umgeben. Dadurch, daß eine innere Elektrode als Referenzelektrode geschaltet ist und die weiteren Elektroden, welche wahlweise als Meßelektroden oder Gegenelektroden zum Einsatz gelangen können, diese innere Elektrode zumindest teilweise umgeben, wird eine weitestgehende Abschirmung der inneren Elektrode erzielt, wodurch wesentlich rauschfreiere Messungen ermöglicht werden. Gleichzeitig wird durch eine derartige Mikro-Mehrelektrodenanordnung die Möglichkeit geschaffen, eine definierte Geometrie festzulegen, bei welcher wesentlich geringere Abstände der Elektroden voneinander eingehalten werden können. Der wesentlich geringere Abstand ist hierbei durch die Geometrie der Mikro-Mehrelektrodenanordnung eindeutig definiert und es kann aufgrund eines derartigen geringen Abstandes der Elektroden voneinander der Einfluß schlecht leitender Elektrolytlösungen, wie z.B. physiologischer Lösungen, weitestgehend verringert werden. Mit derartigen, einen minimierten und definierten Abstand zwischen den einzelnen Elektroden aufweisenden Mikro-Mehrelektrodenanordnungen gelingen somit nicht nur rauschfreie Messungen, sondern es gelingen auch erstmals Messungen in Systemen, die bisher überhaupt nicht oder nur unter Einsatz aufwendiger Korrekturverfahren einer Untersuchung zugänglich waren, ohne daß hierbei übermäßiger instrumenteller Aufwand erforderlich wird. Auch in organischen Elektrolyten, in denen bisher nicht ohne Zusätze von Leitsalzen Messungen vorgenommen werden können, gelingt mit einer derartigen Mikro-Mehrelektrodenanordnung nunmehr direkt eine analytische und reaktionskinetische Untersuchung. Durch die quasi-Abschirmung der mittigen Referenzelektrode werden Strommessungen weitgehend rauschfrei und auch in Dreielektrodenteknik bis in den Pikoampere-Bereich möglich. Der minimierte Abstand der einzelnen Elektroden untereinander

- 4 -

führt hiebei zu minimalen Potentialfehlern durch den elektro-
lytbedingten Spannungsabfall (iR -Abfall) und ermöglicht
gleichzeitig aufgrund der minimalen Abmessungen der elektro-
chemischen Zellen, wie sie mit dem jeweils vorliegenden
5 Elektrolyten gebildet werden, die Untersuchung und Bestimmung
lokaler Konzentrationsgradienten oder die gleichzeitige
simultane Überwachung und Bestimmung mehrerer elektroaktiver
Spezies. Auch potentiodynamische Messungen in Dreielektroden-
anordnungen mit relativ hohen Anstiegsgeschwindigkeiten des
10 Potentials bis über 1 V/s können mit derartigen Mikro-Mehr-
elektroden durchgeführt werden, da kapazitive Effekte, die
bei makroskopischen Anordnungen überwiegen, weitgehend
ausgeschlossen werden.

15 Mit der erfindungsgemäßen Mikro-Mehrelektrodenanordnung ist
es erstmalig gelungen, mit einer einfachen Dreielektroden-
struktur mit Gold als Elektrodenmaterial unterschiedliche
Neurotransmitter quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Mit
Platin als Elektrodenmaterial und einem auf dem Elektroden-
20 material immobilisierten Enzym ist es beispielsweise ge-
lungen, einen miniaturisierten, zuverlässigen Glucosesensor
zu realisieren. Ferner ist es mit Platin als Elektroden-
material und einer die Elektroden bedeckenden Nachführmembran
möglich, Sauerstoffkonzentrationen in unterschiedlichen
25 Elektrolyten zu messen.

Die erfindungsgemäße Mikro-Mehrelektrodenanordnung läßt sich
in einfacher Weise auch für Strukturen verwenden, bei welchen
außer einer Referenzelektrode und wenigstens zwei weiteren
30 Elektroden zusätzliche Elektroden auf engstem Raume unterge-
bracht werden, wobei eine Mehrzahl unterschiedlich elektro-
chemisch aktiver Spezies gleichzeitig detektierbar werden.
Neben einer simultanen Messung unterschiedlicher Substanzen
wird hiebei auch die laterale Auflösung der Konzentration des
35 zu messenden Stoffes möglich.

Eine geometrisch besonders günstige Elektrodenanordnung mit besonders homogener Stromdichteverteilung läßt sich hiebei im Rahmen der Erfindung erzielen, wenn die Ausbildung so getroffen ist, daß die Elektroden konzentrisch angeordnet
5 sind. Die einzelnen Elektroden können auf das Trägermaterial aufgetragen sein, wobei die Kontaktierung beispielsweise durch Leiterbahnen am Trägermaterial erfolgen kann. Um zwischen benachbarten Elektroden Ablagerungen und damit eine Veränderung der Charakteristik der Meßergebnisse mit der Zeit
10 zu verhindern, kann mit Vorteil die Ausbildung so getroffen sein, daß die die Elektroden bildenden Schichten durch wenigstens eine Isolierschicht getrennt sind.

Eine konzentrische Anordnung von Elektroden kann im Prinzip
15 unterschiedliche geometrische Ausbildungen der zu einem Zentrum konzentrisch angeordneten Elektroden ermöglichen. Im Sinne einer weitgehenden Homogenität der Stromdichteverteilung ist die Ausbildung jedoch mit Vorteil so getroffen, daß die Elektroden aus wenigstens teilweise kreisringförmigen
20 Segmenten ausgebildet sind, und daß die Fläche der nichtaktiven Trennbereiche klein gegenüber der Fläche der aktiven Elektrodensegmente ist, wobei durch die Maßnahme, die Fläche der nicht aktiven Trennbereiche klein gegenüber der Fläche der aktiven Elektrodensegmente zu halten, sichergestellt ist,
25 daß kapazitive Effekte weitgehend ausgeschlossen werden können.

Für eine Reihe von Messungen ist es vorteilhaft, eine im wesentlichen planare Anordnung zu wählen, wobei das zu
30 messende, die elektroaktive Spezies enthaltende Material auf die Elektroden in Form von Tropfen aufgebracht werden kann. Eine besonders bevorzugte Ausbildung der erfindungsgemäßen Mikro-Mehrelektrodenanordnung besteht hiebei im wesentlichen darin, daß die Elektroden in einer gemeinsamen Ebene ange-
35 ordnet sind. Die Kontaktierung der Elektroden kann bei einer derartigen Ausbildung mit Vorteil so getroffen werden, daß

- 6 -

die einzelnen Elektroden über Durchbrechungen des Trägers an der den Elektroden abgewandten Seite des Trägers mit Kontakten verbunden sind.

5 Neben der durch die konzentrische Anordnung der weiteren Elektroden relativ zur inneren Elektrode, welche als Referenzelektrode beschaltet ist, erzielbaren Abschirmung der inneren Elektrode, lassen sich naturgemäß auch Arbeits-
elektroden noch durch weitere Elektroden abschirmen. Die
10 innere Elektrode kann aber bei entsprechender Beschaltung neben ihrer Funktion als Referenzelektrode auch die Funktion einer Gegenelektrode übernehmen. Für die Verwendbarkeit der inneren Elektrode als Referenzelektrode ist es besonders vorteilhaft, die Ausbildung so zu treffen, daß als innere
15 Elektrode eine Elektrode zweiter Art verwendet wird. Insbesondere derartige Elektroden zweiter Art benötigen ein gewisses Mindestvolumen, wobei eine besonders wirksame Abschirmung derartiger innerer Elektroden dann gelingt, wenn die Ausbildung so getroffen ist, daß die innere Elektrode
20 auf dem Trägermaterial angeordnet ist und wenigstens eine weitere Elektrode unter Zwischenschaltung von wenigstens einer Isolierschicht in Abstand von der die innere Elektrode tragenden Fläche des Trägers angeordnet ist. Auf diese Weise kann der räumlichen Ausdehnung der inneren Elektrode Rechnung
25 getragen werden und eine bessere Abschirmung und damit Rauschfreiheit der Messung gewährleistet werden.

Zusätzlich zu Arbeitselektroden kann aber auch eine Gegenelektrode angeordnet werden, wobei die Ausbildung mit Vorteil
30 so getroffen ist, daß wenigstens zwei Arbeitselektroden und eine Gegenelektrode in radialem Abstand von der Referenzelektrode angeordnet sind und vorzugsweise die Gegenelektrode größer als die Arbeitselektrode(n) ist und in größerem zentralen Abstand von der inneren Referenzelektrode ange-
35 ordnet ist als die Arbeitselektroden. Auf diese Weise wird eine wirkungsvolle Abschirmung auch der Arbeitselektroden

- 7 -

sichergestellt, so daß eine weitere Rauschverringerung der Messungen sichergestellt werden kann.

Um voluminöse Referenzelektroden mit hoher Langzeitstabilität auszubilden, kann mit Vorteil die Ausbildung so getroffen sein, daß die innere Elektrode von einer nadelförmigen Elektrode gebildet ist, daß wenigstens eine weitere Elektrode unter Zwischenschaltung wenigstens einer Isolierschicht die innere Elektrode wenigstens teilweise umschließt und daß die innere Elektrode über eine Durchbrechung in der Isolierschicht mit dem jeweiligen Elektrolyten verbunden ist. Im Hohlraum der inneren Elektrode kann hierbei der jeweils für eine Elektrode zweiter Art erforderliche Elektrolyt aufgenommen sein, wobei die innere Elektrode über die Durchbrechung mit dem jeweiligen Elektrolyten, in welchem die Messung vorgenommen wird, in Verbindung steht und auf diese Weise auch als Gegenelektrode verwendbar ist.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung ist die Ausbildung so getroffen, daß die innere Elektrode in einem von Isolierschichten gebildeten Hohlraum angeordnet ist und daß wenigstens eine weitere Elektrode in die Isolierschicht eingebettet ist und in den Hohlraum mündet und/oder auf der Oberfläche der Isolierschicht angeordnet ist, wobei auch mit einer derartigen Ausbildung eine mehrfach verwendbare innere Elektrode in guter Langzeitbeständigkeit realisiert werden kann.

Die selektive Erfassung bestimmter elektroaktiver Spezies gelingt durch Anwendung entsprechend permeabler Membranen, wobei erfindungsgemäß mit Vorteil die Ausbildung so getroffen ist, daß über den Elektroden wenigstens eine Membran angeordnet ist.

In an sich bekannter Weise können als Elektrodenmaterialien Metalle, insbesondere Gold, Platin, Palladium, Iridium,

- 8 -

Rhodium, Molybdän und Wolfram, oder kohlenstoffhaltige, leitfähige Substanzen, insbesondere glasartiger Kohlenstoff, Polythiophen oder Polypyrrol, verwendet werden, wobei für die gewünschte Miniaturisierung mit Vorteil die Abmessungen der Elektroden zwischen Bruchteilen von Mikrometern und Milli-
5 metern liegen.

Zur selektiven Erfassung von Metaboliten und für andere biologische Messungen kann mit Vorteil die Ausbildung so
10 getroffen sein, daß auf der Elektrodenanordnung biologisch aktive Moleküle und Substanzen, insbesondere Enzyme und Antikörper, immobilisiert sind, wobei die Handhabung der erfindungsgemäßen Mikro-Mehrelektrodenanordnung dadurch besonders einfach gestaltet werden kann, daß die Elektroden-
15 anordnung auf einem als Einstichsensor ausgebildeten Träger aufgebracht ist.

Um eine Überwachung über längere Zeiträume, insbesondere in Gefäßen oder inneren Organen, zu ermöglichen, ist mit Vorteil
20 die Ausbildung so getroffen, daß die Elektrodenanordnung in einen als Katheter ausgebildeten Träger eingebaut ist.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei in
25 der speziellen Erläuterung der einzelnen Ausbildungsformen noch weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Ausbildung dargelegt werden.

In der Zeichnung zeigen: Fig. 1 einen Schnitt durch eine
30 erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Mikro-Mehrelektrodenanordnung; Fig. 2 eine Draufsicht in Richtung des Pfeiles II auf die Ausführungsform gemäß Fig. 1 in verkleinertem Maßstab, wobei die Fig. 1 einen Schnitt nach der Linie I-I der Fig. 2 darstellt; Fig. 3 eine abgewandelte
35 Ausführungsform in einer zur Darstellung der Fig. 2 ähnlichen Ansicht; Fig. 4 einen Schnitt durch eine weitere abgewandelte

- 9 -

Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Mikro-Mehrelektrodenanordnung; Fig. 5 eine Ansicht in Richtung des Pfeiles V auf die Ausbildung gemäß Fig. 4 in verkleinertem Maßstab, wobei Fig. 4 einen Schnitt nach der Linie IV-IV der Fig. 5 darstellt; Fig. 6 eine abgewandelte Ausführungsform mit mehrschichtigem Aufbau in einer Darstellung analog zu den Fig. 1 und 4; Fig. 7 eine Draufsicht in Richtung des Pfeiles VII auf die Ausbildung gemäß Fig. 6 in verkleinertem Maßstab, wobei Fig. 6 einen Schnitt nach der Linie VI-VI der Fig. 7 darstellt; Fig. 8 einen Schnitt durch eine nadelförmige erfindungsgemäße Elektrodenanordnung; Fig. 9 eine Draufsicht auf eine weitere Ausführungsform in einer zu Fig. 2, 3, 5 oder 7 ähnlichen Darstellung; die Fig. 10 bis 13 weitere abgewandelte Ausführungsformen im Schnitt, wobei die Elektroden zumindest teilweise in eine Isolierschicht eingebettet sind und in einen in der bzw. den Isolierschichten ausgebildeten Hohlraum münden; die Fig. 14 und 15 Draufsichten auf unterschiedliche Ausbildungsformen von Trägern für erfindungsgemäße Mikro-Mehrelektrodenanordnungen, wobei mehrere Systeme von Mikroelektroden auf jeweils einem gemeinsamen Träger angeordnet sind; und die Fig. 16 und 17 weitere Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Mikro-Mehrelektrodenanordnung, wobei die erfindungsgemäße Elektrodenanordnung beim Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 16 in einem Katheter eingebaut ist und bei der Ausbildung gemäß Fig. 17 in einem Durchflußmeßsystem Verwendung findet.

In den Fig. 1 und 2 sind die Elektroden 1, 2 und 3 auf einem inerten Träger 5 angeordnet und jeweils mit einer Isolierschicht 4 voneinander elektrisch getrennt. Wesentlich für die Funktion ist der Umstand, daß die innere Elektrode 1, als Referenzelektrode verwendet, von der nächst äußeren Elektrode 2 zumindest teilweise umgeben wird, wobei auch durchaus eine unterbrochene Elektrodenstruktur aus wenigstens teilweise kreisförmigen Segmenten 2a, 2b, 3a, 3b, wie dies in Abb. 2 dargestellt ist, verwendet werden kann, wobei die

- 10 -

nichtaktiven Trennbereiche kleiner sind als die aktiven Elektrodenflächen.

Bei der Ausbildung gemäß Fig. 3 wird die innere Elektrode 1 von zwei, auf gleichem Radius liegenden, nahezu halbkreisförmigen Elektroden 2 umgeben, wobei die innere Elektrode 1 neben der Funktion der Referenzelektrode auch als Gegenelektrode zu den Meß- bzw. Arbeitselektroden geschaltet werden kann.

10

Bei der Ausbildung gemäß Fig. 4 und 5 befinden sich wiederum auf einem inerten Trägermaterial 5 die einzelnen Elektroden 1 bis 3, wobei wieder die Referenzelektrode 1 von der Meßelektrode bzw. Arbeitselektrode 2 konzentrisch umgeben ist. Die Gegenelektrode 3 umschließt wieder die Meßelektrode 2. Die Ableitung und Kontaktierung erfolgt durch den inerten Träger 5 mit Hilfe von Durchführungskontaktierungen 6. Durch diese Anordnung ist eine geschlossene Elektrodenstruktur möglich.

20

Bei der Ausbildung gemäß Fig. 6 und 7 wird auf einem inerten Träger 5 in der Mitte der Struktur die Referenzelektrode 1 aufgebracht. Die Referenzelektrode 1 wird dann von einer Isolierschicht 4 umschlossen, welche gleichzeitig die elektrisch kontaktierende und schematisch mit 15 bezeichnete Leiterbahn zu einem nicht näher dargestellten externen Anschluß isoliert. Auf dieser Isolierschicht 4 wird in einem nächsten Verfahrensschritt wenigstens eine Meßelektrode 2 aufgebracht, diese und die Kontaktleiterbahn werden wiederum von einer Isolierschicht 4 umgeben. Auf dieser Isolierschicht 4 befindet sich konzentrisch angeordnet die Gegenelektrode 3. In der Projektion auf den Träger 5 wird somit die innere Elektrode 1 von den weiteren Elektroden 2 und 3 umgeben. Durch diese, in Fig. 6 dargestellte Anordnung wird wiederum eine nicht unterbrochene Elektrodenstruktur ermöglicht.

- 11 -

Die jeweiligen Elektroden sind voneinander elektrisch isoliert und mit einer Ableitung elektrisch leitend zu einem Steckkontakt verbunden. Die innere Elektrode wird bei einer derartigen Konstruktion von der jeweils äußeren quasi abgeschirmt, wodurch bei vielen Meßverfahren auch die Bestimmung kleinster Meßgrößen weitgehend rauscharm ermöglicht wird.

Zusätzlich läßt sich die äußere Elektrode aufgrund der Geometrie leicht größer als die nächst innere Elektrode ausbilden, wodurch die Forderung nach einer inerten Gegenelektrode, die größer als die jeweilige Meßelektrode sein sollte, erfüllt werden kann.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Anordnung der Elektroden ist die Realisierbarkeit der kleinsten, optimalen geometrischen ebenen Bauform einer Mehrelektrodenstruktur. Dadurch kann eine Miniaturisierung bis in den Submikrometerbereich erreicht werden.

Eine weitere mögliche dreidimensionale Anordnung zeigt im Schnitt Fig. 8. Auf einem leitenden nadelförmigen Träger 1, der als Glas- oder als Metallmikroelektrode ausgebildet ist, wird eine Isolierung 4 aufgebracht, die eine Öffnung 7 zur Meßumgebung aufweist. Konzentrisch dazu ist die bzw. eine Meßelektrode 2 angeordnet und durch eine Isolierschicht 4 von der Gegenelektrode 3 getrennt. Die gesamte Struktur wird dann außen von einer Isolierschicht 4 umgeben. Diese Anordnung konnte vorteilshafterweise als Einstichsensor verwendet werden.

30

In Fig. 9 ist eine weitere Mehrelektrodenanordnung dargestellt. Die Elektrode 1, als Referenzelektrode verwendet, wird von zwei Meßelektroden 2a und 2b konzentrisch umgeben. Die Gegenelektrode 3 umschließt die Gesamtstruktur. Diese Anordnung hat einerseits den Vorteil der Detektionsmöglichkeit zweier unterschiedlicher elektrochemisch aktiver Spezies

- 12 -

und andererseits kann ein an der Elektrode 2a entstehendes Produkt wieder an der Elektrode 2b umgesetzt werden, wodurch eine Charakterisierung der Spezies möglich wird. Die Anordnung gemäß Fig. 9 hat gegenüber der Anordnung gemäß Fig. 2
5 den Vorteil einer günstigen Diffusionsgeometrie.

Durch geeignete konstruktive Maßnahmen und spezielle Verarbeitungstechniken gelingt es außerdem, die auf der jeweiligen Elektrode aufgetragenen isolierenden Schichten möglichst
10 dünn zu halten, so daß ein optimaler An- und Abtransport der elektroaktiven Spezies bzw. der entstehenden Produkte möglich ist. Es tritt bei diesen Anordnungen keine Anreicherung von Reaktionsprodukten im Bereich von Ecken und Kanten an der Übergangszone Isolierschicht - Elektrodenmaterial auf.

15 Falls aber eine Anreicherung von Reaktionsprodukten oder elektroaktiven Spezies im Bereich von Elektroden oder eine homogene Stromdichteverteilung erwünscht ist, kann durch Herstellung dicker Isolierschichten oder durch dreidimensionale
20 Aufbauten gemäß den Fig. 10 bis 13 eine definierte Menge dieser Substanzen vor der Metallelektrode aufgebracht und hinsichtlich der Konzentration dieser Substanz über längere Zeit hinweg konstant gehalten werden. Darüber hinaus können solche dreidimensionale Aufbauten dazu genutzt werden,
25 Schutz- und Diffusionsmembranen an einem bestimmten Platz in definierter Menge über längere Zeit hinweg in Funktion zu halten.

Fig. 10 zeigt eine der möglichen Konstruktionen, wo auf einem
30 inerten Träger 5 unmittelbar die Elektrode 1 aufsteht. Umgeben wird die Elektrode 1 von der Isolierschicht 4. Auf diese Isolierschicht 4 wird eine Elektrode 2 aufgebracht. Darauf folgt wieder eine Isolierschicht 4 und darauf wird die Elektrode 3 aufgebracht. Die Elektrode 3 wird günstigerweise
35 als Gegenelektrode eingesetzt.

- 13 -

Die Anordnung der Elektrode 3 kann in verschiedenen Varianten erfolgen, wobei eine weitere Variante in der Fig. 11 dargestellt ist. Die Elektrode 3 folgt einer Isolierschicht 4 direkt auf der Elektrode 2. Dadurch wird ein dreidimensionaler Aufbau in einer quasi zylinderförmigen Pore erreicht. Durch die Verwendung spezieller Isolierschichten, wie z.B. Polyimid, können Aufbauhöhen und damit quasi Porenlängen bis zu mehreren 100 Mikrometern erreicht werden.

Fig. 12 wiederum zeigt eine quasi geschlossene Variante einer Elektrodenanordnung. Auf einem inertem Träger 5 befindet sich die Elektrode 1 konzentrisch von Isolierschicht 4 umgeben. Auf der Isolierschicht 4 befindet sich die als Meßelektrode verwendete Elektrode 2, darauf eine Isolierschicht 4' und darüber die Elektrode 3. Die Isolierschicht 4' kann als mikrobearbeitetes Silizium ausgebildet sein. Analog zur Variante gemäß Fig. 12 kann auch hier eine Variante gemäß Fig. 13 mit unterschiedlicher Anordnung der Elektrode 3 realisiert werden.

20

Als Elektrodenmaterialien können alle leitfähigen Stoffe, insbesondere Metalle, leitfähige Polymere und glasartiger Kohlenstoff, verwendet werden, wobei dünnschichtlitographisch verarbeitbare Edelmetalle, wie Gold, Platin, Palladium und Silber, bevorzugt in Frage kommen. Für spezielle Anwendungen können auch andere Metalle als Elektrodenmaterial eingesetzt werden.

Weiters können auch unterschiedliche Elektrodenmaterialien für eine Mikro-Mehrelektrodenanordnung verwendet werden. So können jeweils die Elektroden 1 bis 3 aus unterschiedlichen Elektrodenmaterialien aufgebaut sein.

Zusätzlich zu den einfachen Elektrodenanordnungen können auch mehrere dieser Anordnungen miteinander kombiniert und auf diese Art und Weise planare Vielfachelektroden hergestellt

- 14 -

werden. Beispiele zeigen die Fig. 14 und 15. Auf einem inerten Träger 5 werden mindestens zwei der Elektrodenstrukturen gemäß den Fig. 1 bis 7 oder 10 bis 13 angeordnet.

- 5 Im einfachsten Fall können diese Mikroelektrodenstrukturen als Dreielektrodenanordnung für alle elektrochemischen Meßverfahren in all jenen Systemen eingesetzt werden, die einer makroskopischen Untersuchung nicht zugänglich sind.
- 10 Es handelt sich dann um einen voltammetrischen Sensor. Gleichzeitig oder getrennt davon kann die Struktur auch als miniaturisierte Referenzelektrode, pH-Sensor oder konduktometrischer Sensor eingesetzt werden. Darüberhinaus können solche Strukturen als elektrochemische Aktuatoren verwendet
- 15 werden, z.B. zur Sauerstoff- oder Wasserstoffproduktion oder als Reizelektroden. Weiters können solche Strukturen als Mikrosensoren für die Impedanzspektroskopie eingesetzt werden.
- 20 Ebenso konnte die Verwendung als Biosensor nachgewiesen werden. Dazu werden auf einer der Elektroden Enzyme immobilisiert. Es können auch mehrere Elektroden, beispielsweise gemäß den Fig. 2, 3 oder 9, mit unterschiedlichen Enzymen belegt werden. Die Elektrodenstruktur gemäß Fig. 14 kann auch
- 25 dazu verwendet werden, eine Differenzmessung auf kleinstem Raum zwischen aktiven und denaturierten Enzymen im jeweiligen Meßmedium vorzunehmen. Durch die damit erzielte Störungsunterdrückung wird eine wesentliche Verbesserung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen erreicht.
- 30 Ein weiterer Vorteil der Elektrodenanordnung besteht in der Möglichkeit, Schutzmembranen auf jeweils eine oder andere Elektroden aufzubringen, wobei günstigerweise dreidimensionale Elektrodenanordnungen und Aufbauten gemäß den Fig. 10
- 35 bis 13 zum Einsatz kommen können, wobei beispielsweise bei der Ausbildung gemäß Fig. 11 und 13 die oberste Schicht

- 15 -

anstelle einer Isolierschicht 4 bzw. 4' von einer Schutzmembran gebildet sein kann.

Als Handhabungsmöglichkeit kann die Form eines Einstichsensors (Fig. 15) realisiert werden, ebenso die Variante als Sensor, z.B. Glucosesensor 9, auf einem Katheter 10 (Fig. 16) mit Zuleitungen 11, wodurch Untersuchungen von Substanzkonzentrationen z.B. in Körperhöhlen direkt möglich werden.

10 Außerdem können diese Mikro-Mehrelektrodenanordnungen auf einem Meßchip 12 integriert in einem Kanal 13 als Durchflußsensor z.B. in einem medizinischem Analysator, eingebaut werden (Fig. 17), wobei der Meßchip 12 in einer Vergußmasse 14 aufgenommen ist. Die Mikroelektrodenstrukturen
15 können als Sensoren in einem zweidimensionalen Array angeordnet für die Untersuchung von Zellkulturen ebenso wie für die Bestimmung von Gasen, z.B. Sauerstoff im Blut, direkt verwendet werden.

20

25

30

35

- 16 -

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Mikro-Mehrelektrodenanordnung für elektrochemische Messung und Erzeugung elektroaktiver Spezies, bei welcher die Elektroden (1,2,3) auf einem Träger (5) angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine innere Elektrode (1) und wenigstens zwei weitere Elektroden (2,3) vorgesehen sind, wobei die innere Elektrode (1) als Referenzelektrode beschaltet ist und die weiteren Elektroden (2,3) die innere Elektrode (1) in der Projektion auf den Träger (5) zumindest teilweise umgeben.
2. Elektrodenanordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (1,2,3) konzentrisch angeordnet sind.
3. Elektrodenanordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Elektroden (1,2,3) bildenden Schichten durch wenigstens eine Isolierschicht (4) getrennt sind.
4. Elektrodenanordnung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden aus wenigstens teilweise kreisringförmigen Segmenten (2a,2b,3a,3b) ausgebildet sind, und daß die Fläche der nichtaktiven Trennbereiche klein gegenüber der Fläche der aktiven Elektrodensegmente ist.
5. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (1,2,3) in einer gemeinsamen Ebene angeordnet sind.
6. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Elektroden (1,2,3) über Durchbrechungen (6) des Trägers (5) an der den Elektroden abgewandten Seite des Trägers (5) mit Kontakten verbunden sind.

- 17 -

7. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Elektrode (1) auf dem Trägermaterial (5) angeordnet ist und wenigstens eine weitere Elektrode (2,3) unter Zwischenschaltung von wenigstens einer Isolierschicht (4) in Abstand von der die innere Elektrode (1) tragenden Fläche des Trägers (5) angeordnet ist.

8. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei Arbeitselektroden (2a,2b) und eine Gegenelektrode (3) in radialem Abstand von der Referenzelektrode (1) angeordnet sind.

9. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenelektrode (3) größer als die Arbeitselektrode(n) (2) ist und in größerem zentralen Abstand von der inneren Referenzelektrode (1) angeordnet ist als die Arbeitselektroden (2).

10. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Elektrode (1) von einer nadelförmigen Elektrode (1) gebildet ist, daß wenigstens eine weitere Elektrode (2,3) unter Zwischenschaltung wenigstens einer Isolierschicht (4) die innere Elektrode (1) wenigstens teilweise umschließt und daß die innere Elektrode (1) über eine Durchbrechung (7) in der Isolierschicht (4) mit dem jeweiligen Elektrolyten verbunden ist. (Fig. 8)

11. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Elektrode (1) in einem von Isolierschichten (4,4') gebildeten Hohlraum angeordnet ist und daß wenigstens eine weitere Elektrode (2,3) in die Isolierschicht (4) eingebettet ist und in den Hohlraum mündet und/oder auf der Oberfläche der Isolierschicht (4) angeordnet ist. (Fig. 10 bis 13)

- 18 -

12. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß über den Elektroden (1,2,3) wenigstens eine Membran angeordnet ist.
- 5 13. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrodenmaterialien Metalle, insbesondere Gold, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Molybdän und Wolfram, oder kohlenstoffhaltige, leitfähige Substanzen, insbesondere glasartiger Kohlenstoff, Poly-
10 thiophen oder Polypyrrol, verwendet werden.
14. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als innere Elektrode (1) eine Elektrode zweiter Art verwendet wird.
- 15 15. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessungen der Elektroden (1,2,3) zwischen Bruchteilen von Mikrometern und Millimetern liegen.
- 20 16. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Elektrodenanordnung biologisch aktive Moleküle und Substanzen, insbesondere Enzyme und Antikörper, immobilisiert sind.
- 25 17. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenanordnung auf einem als Einstichsensor ausgebildeten Träger aufgebracht ist. (Fig. 15)
- 30 18. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenanordnung in einen als Katheter ausgebildeten Träger eingebaut ist. (Fig. 16)

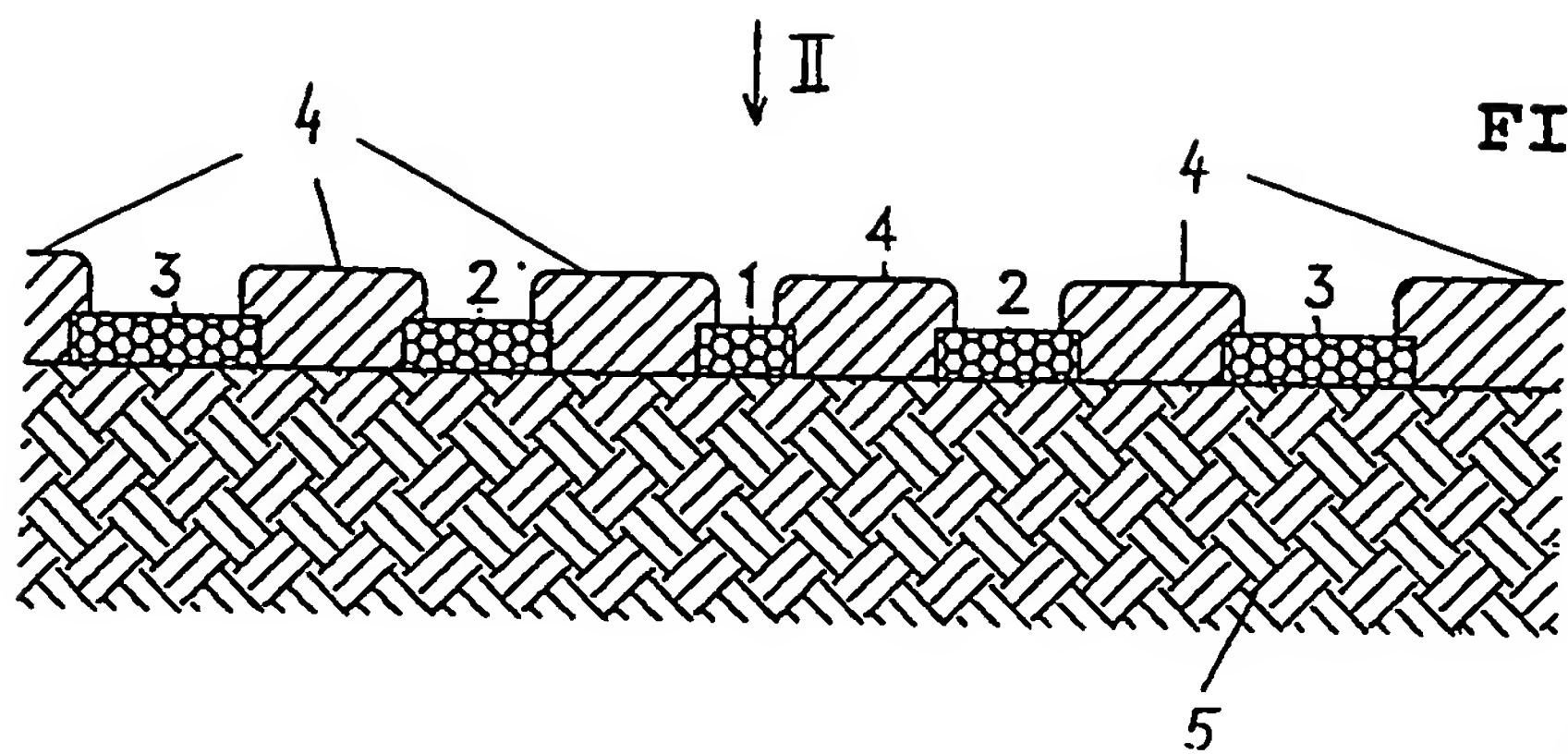


FIG. 1

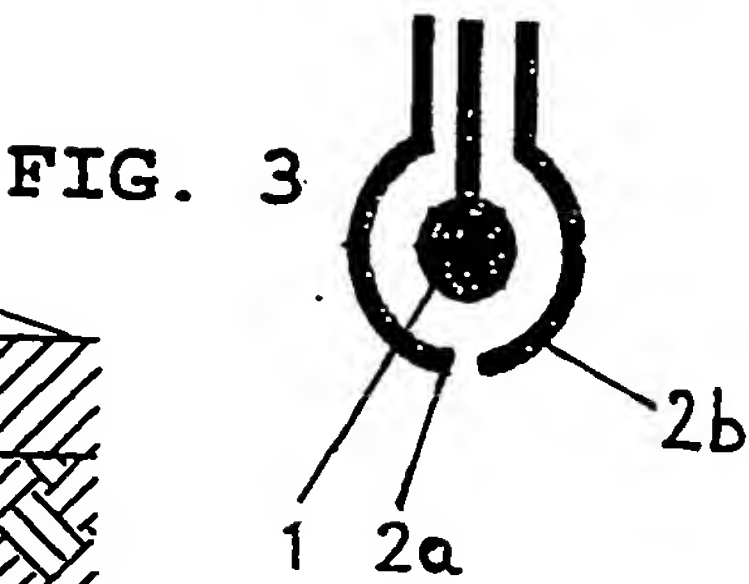


FIG. 3

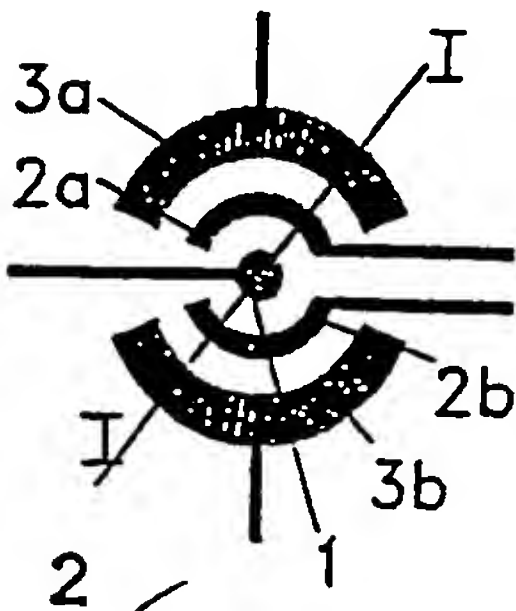


FIG. 2

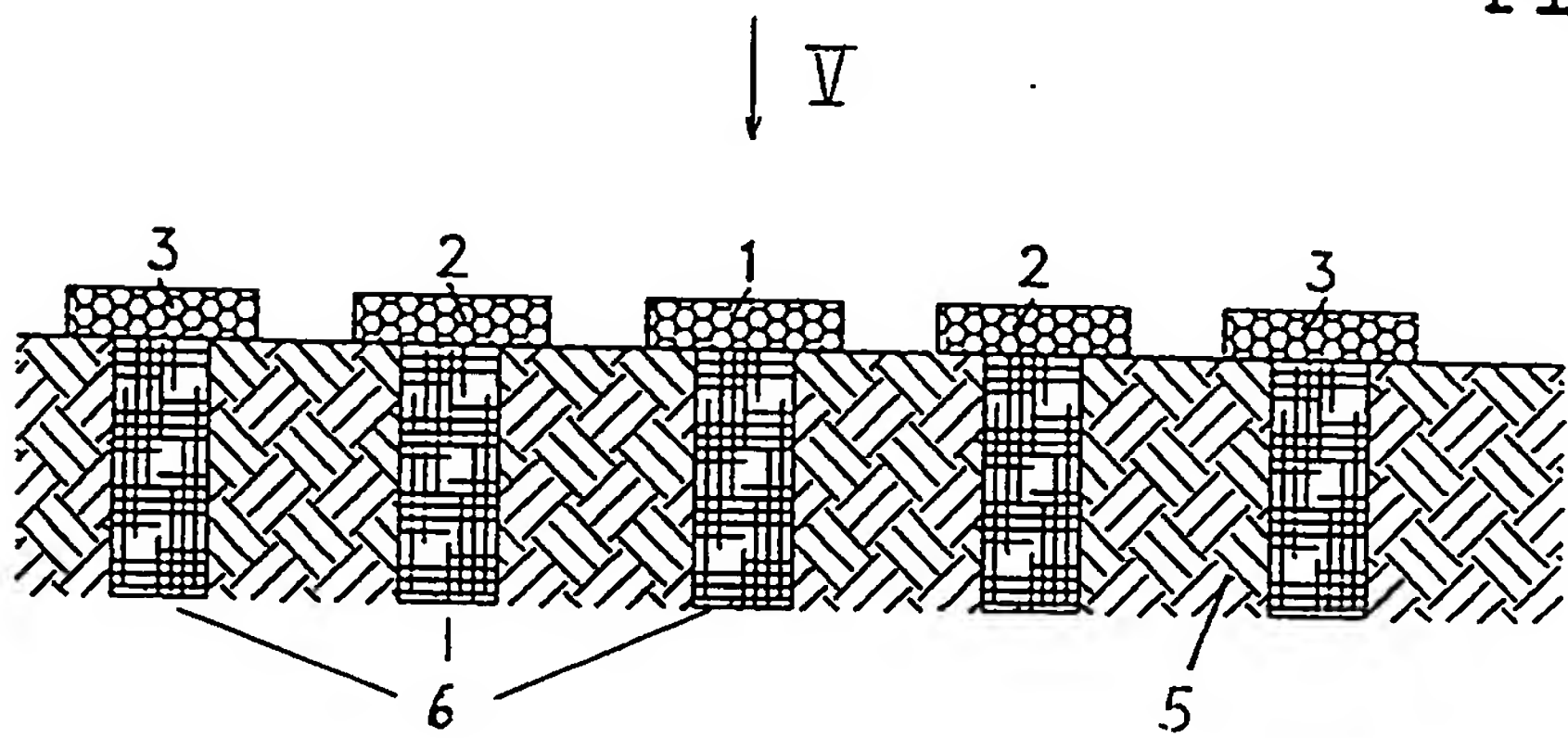


FIG. 4

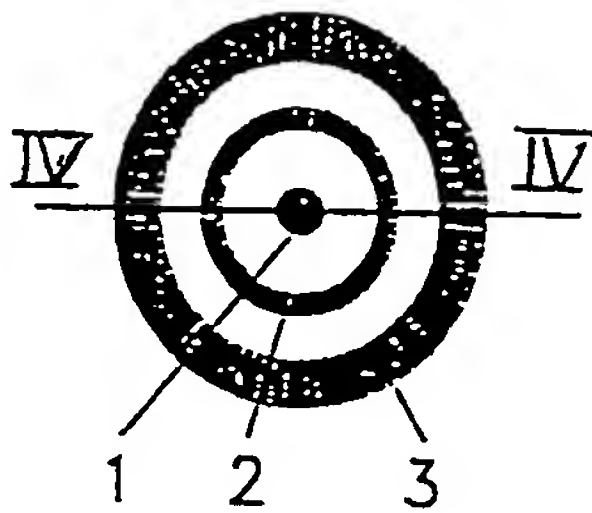


FIG. 5

FIG. 6

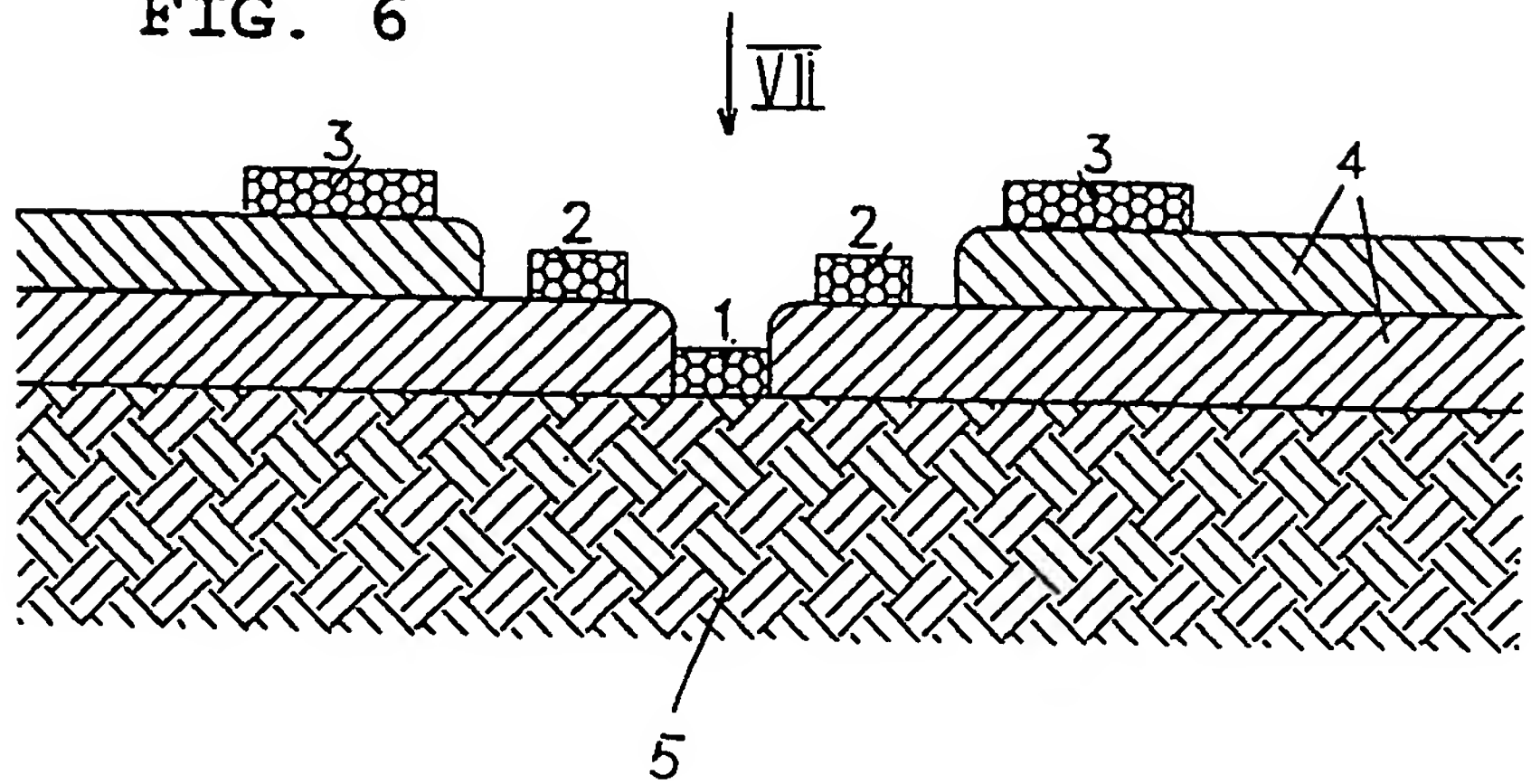
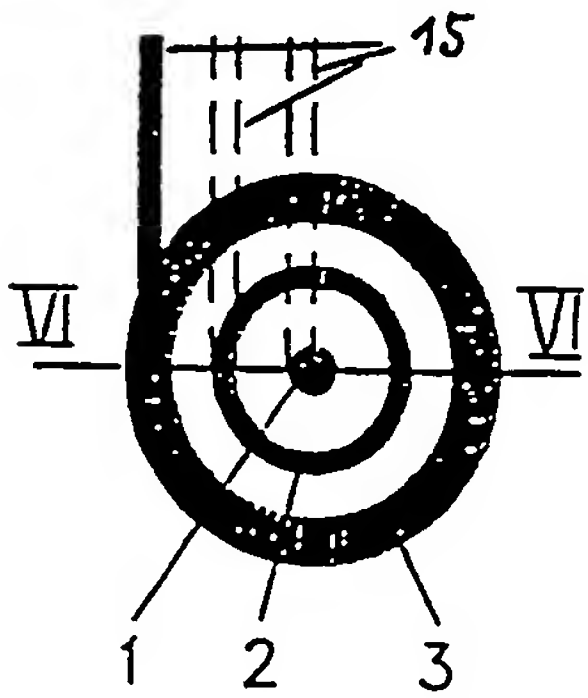


FIG. 7



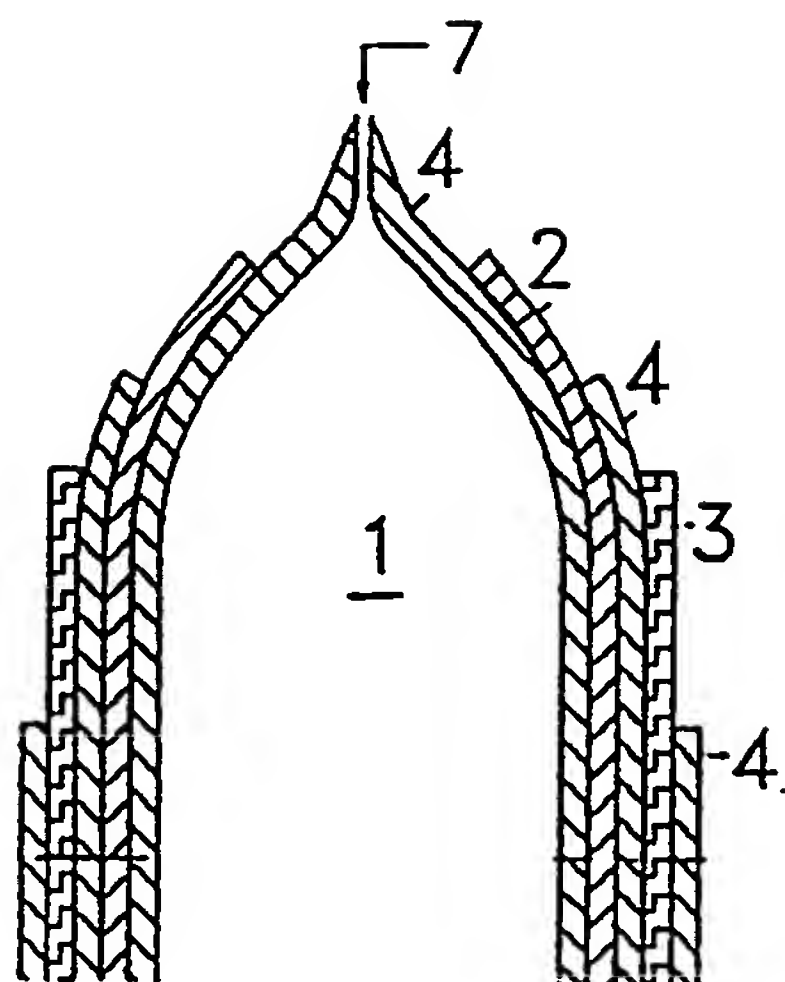


FIG. 8

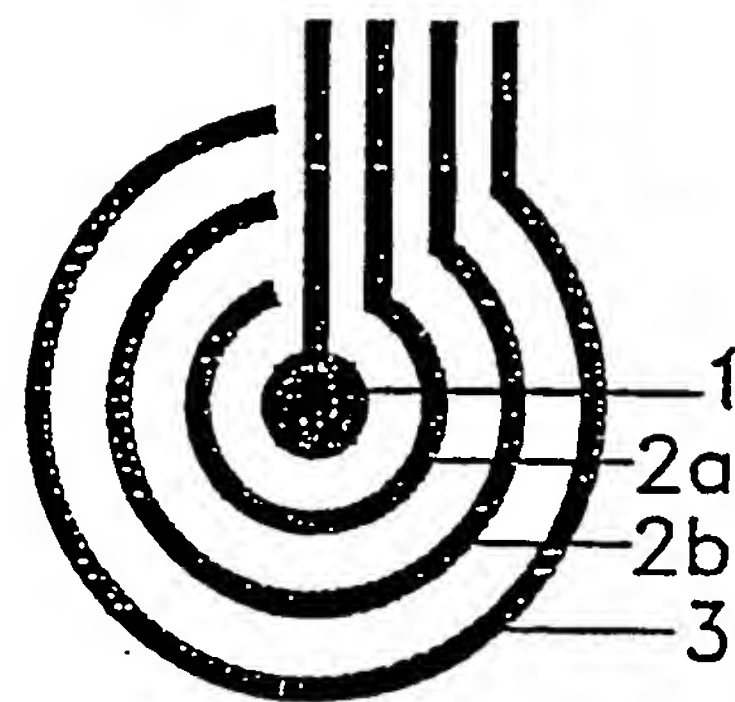


FIG. 9

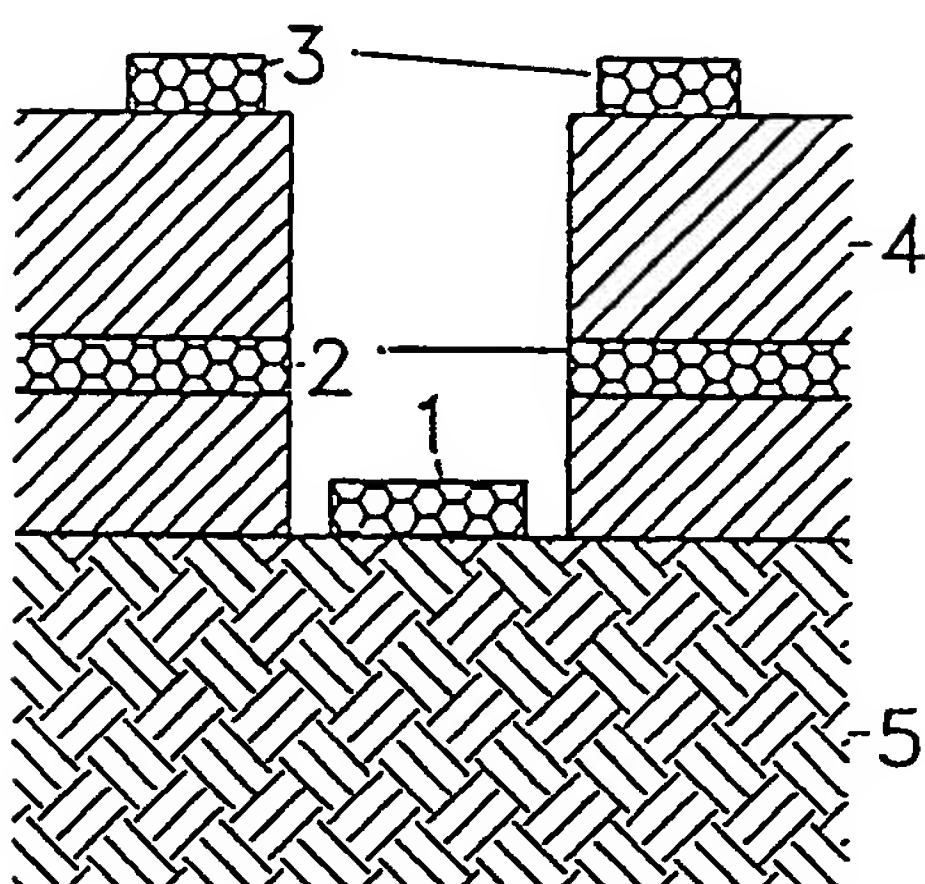


FIG. 10

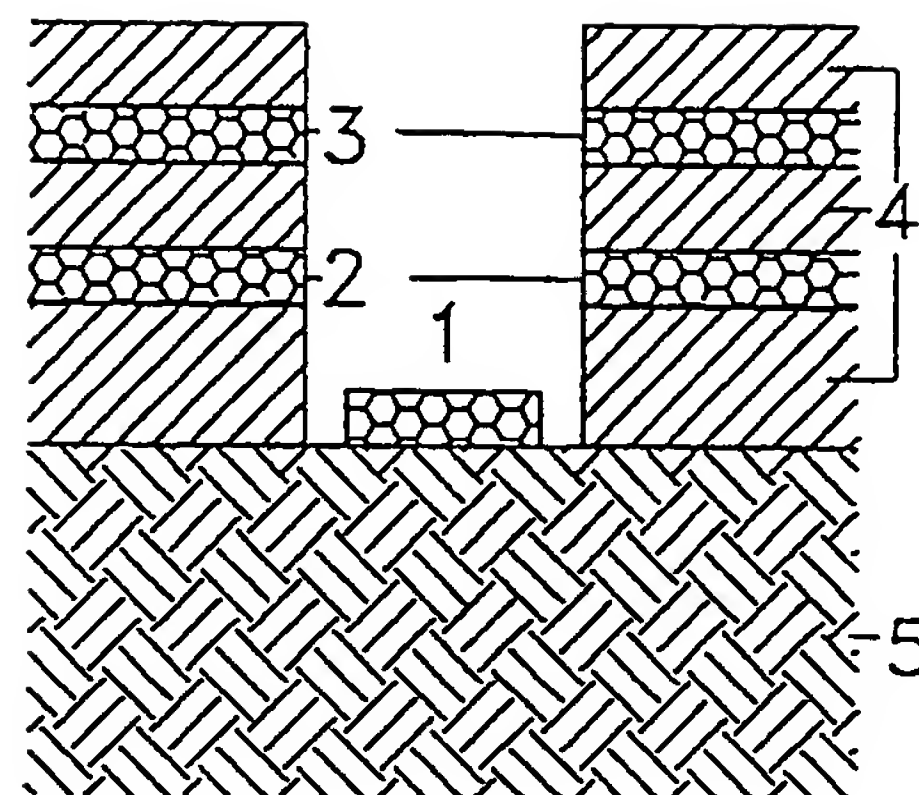
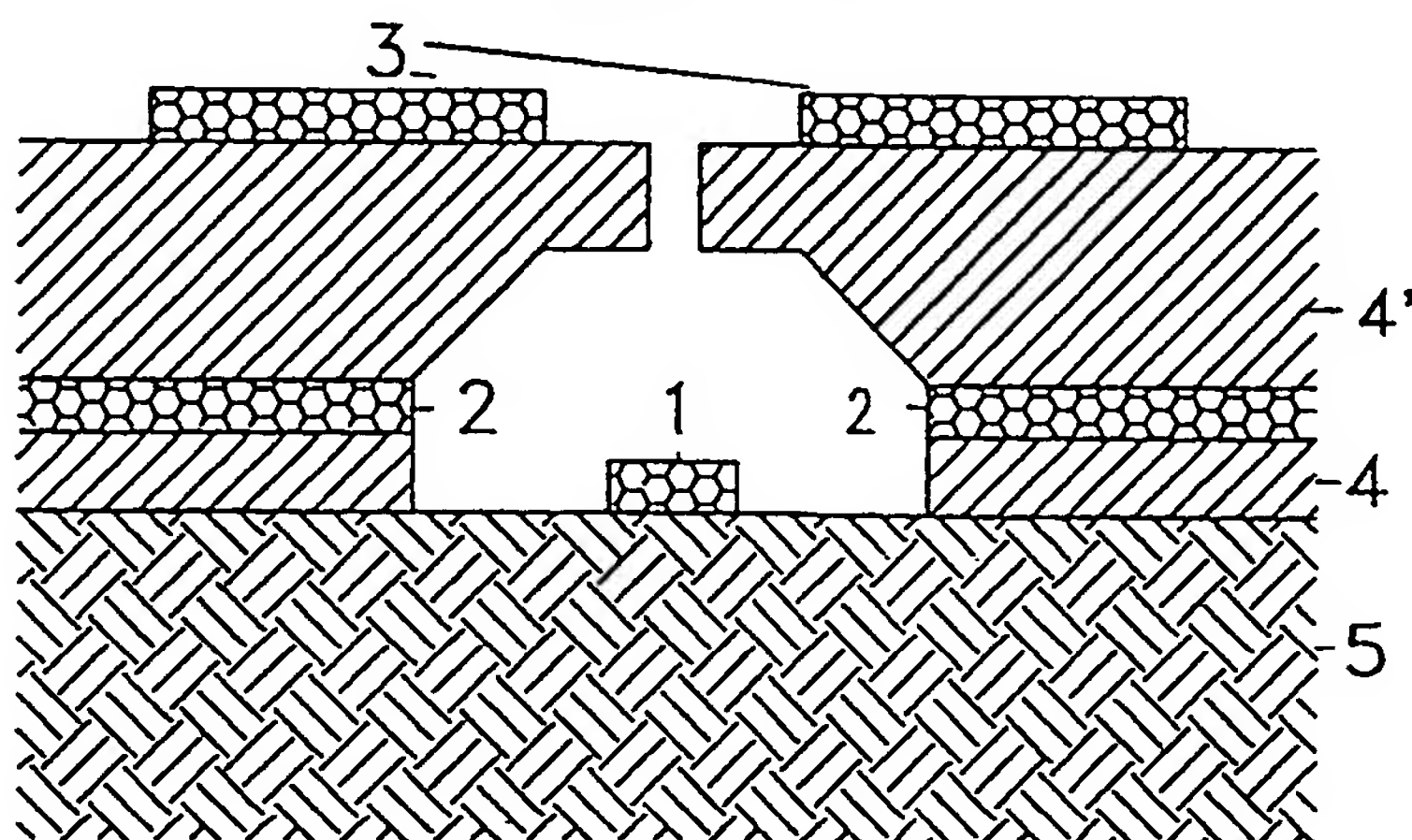


FIG. 11

FIG. 12



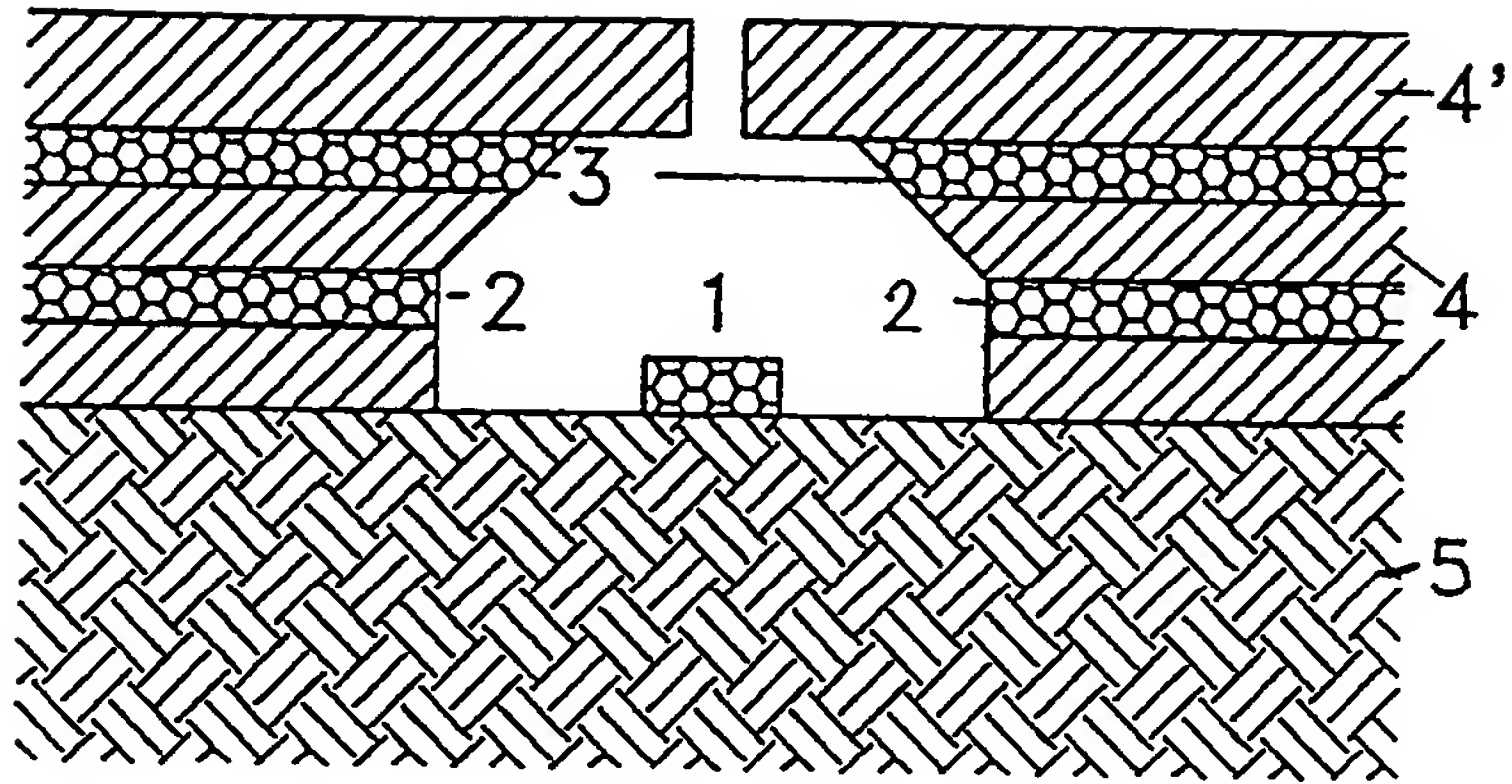


FIG. 13

FIG. 14

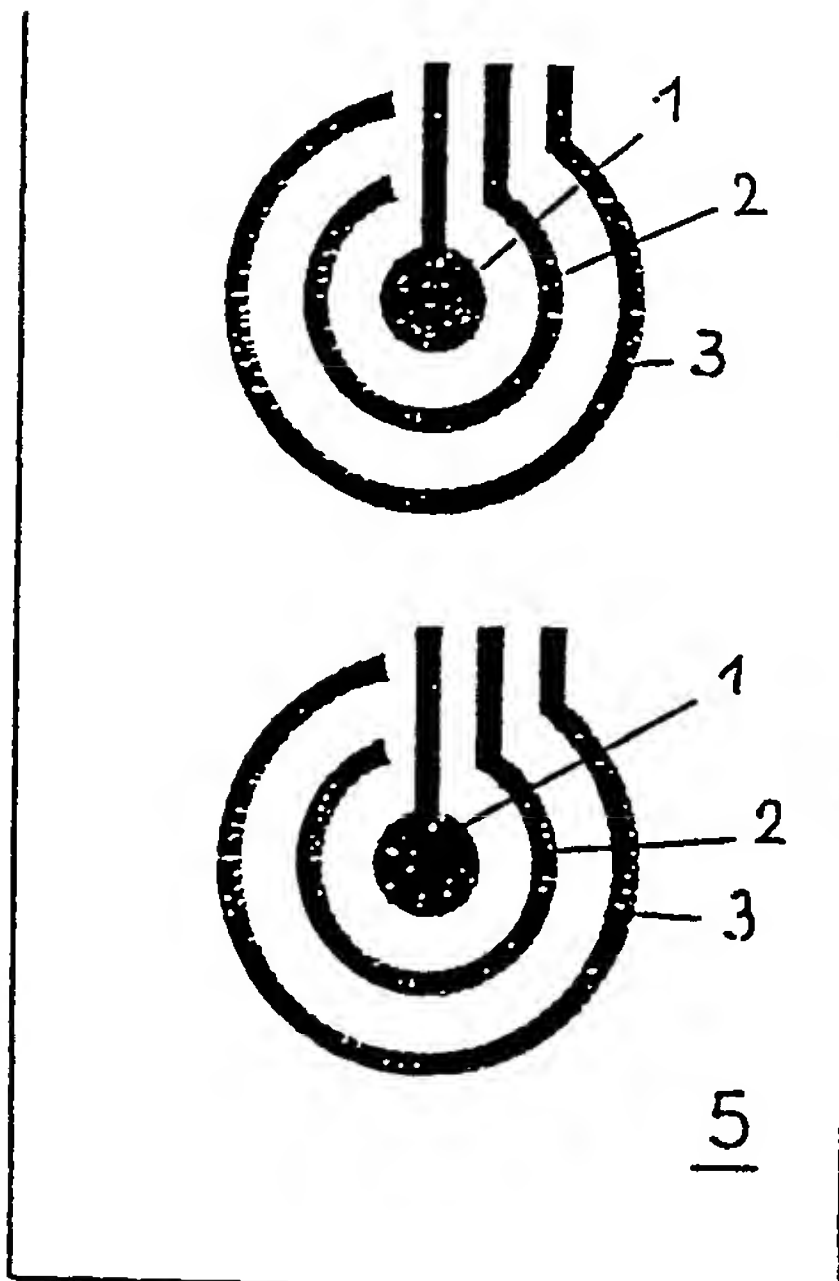
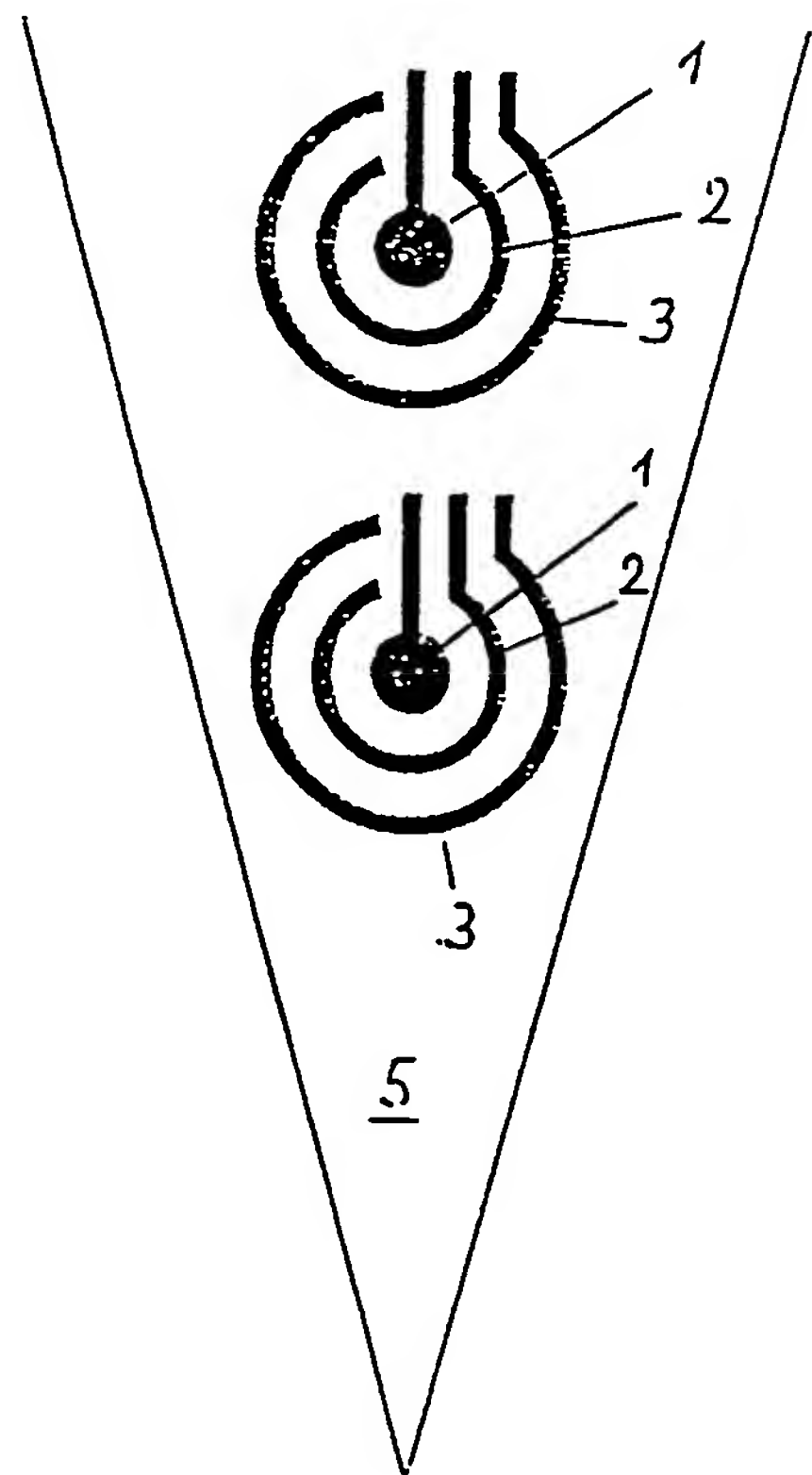


FIG. 15



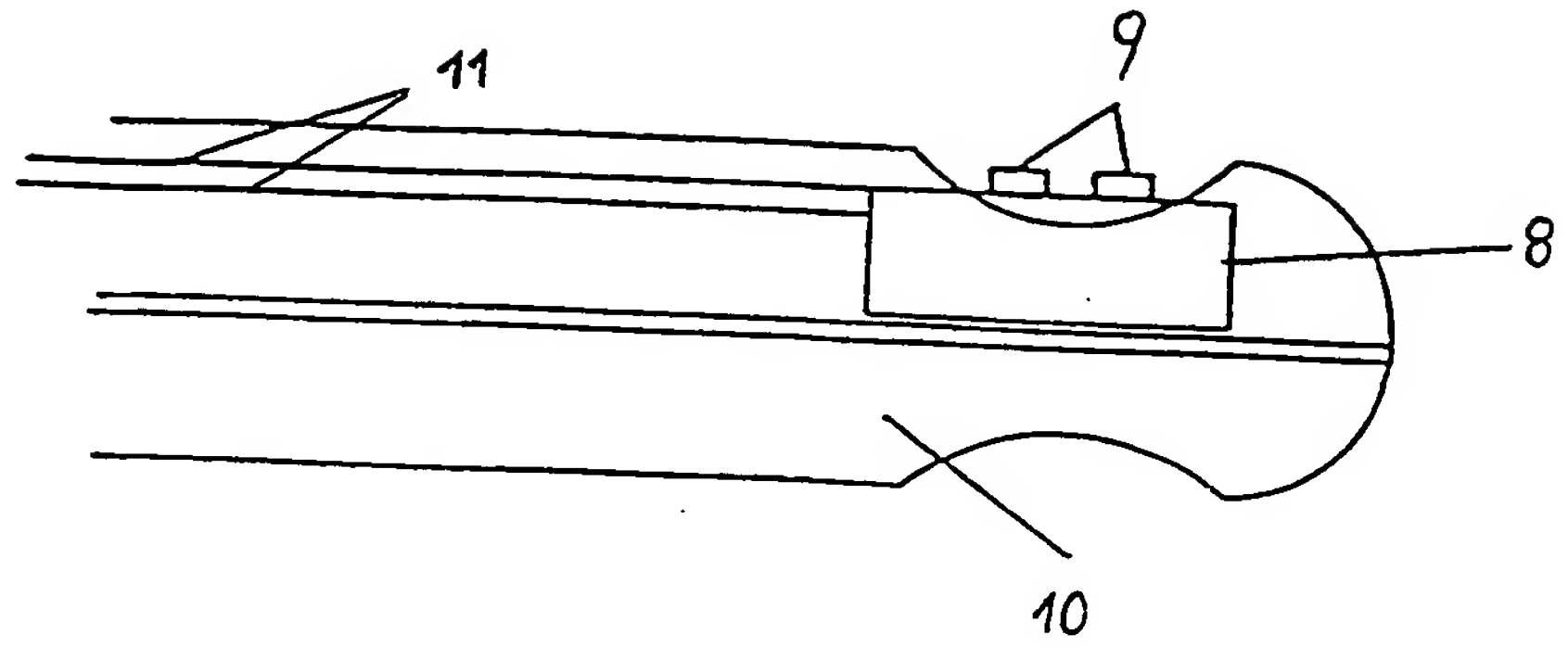


FIG. 16

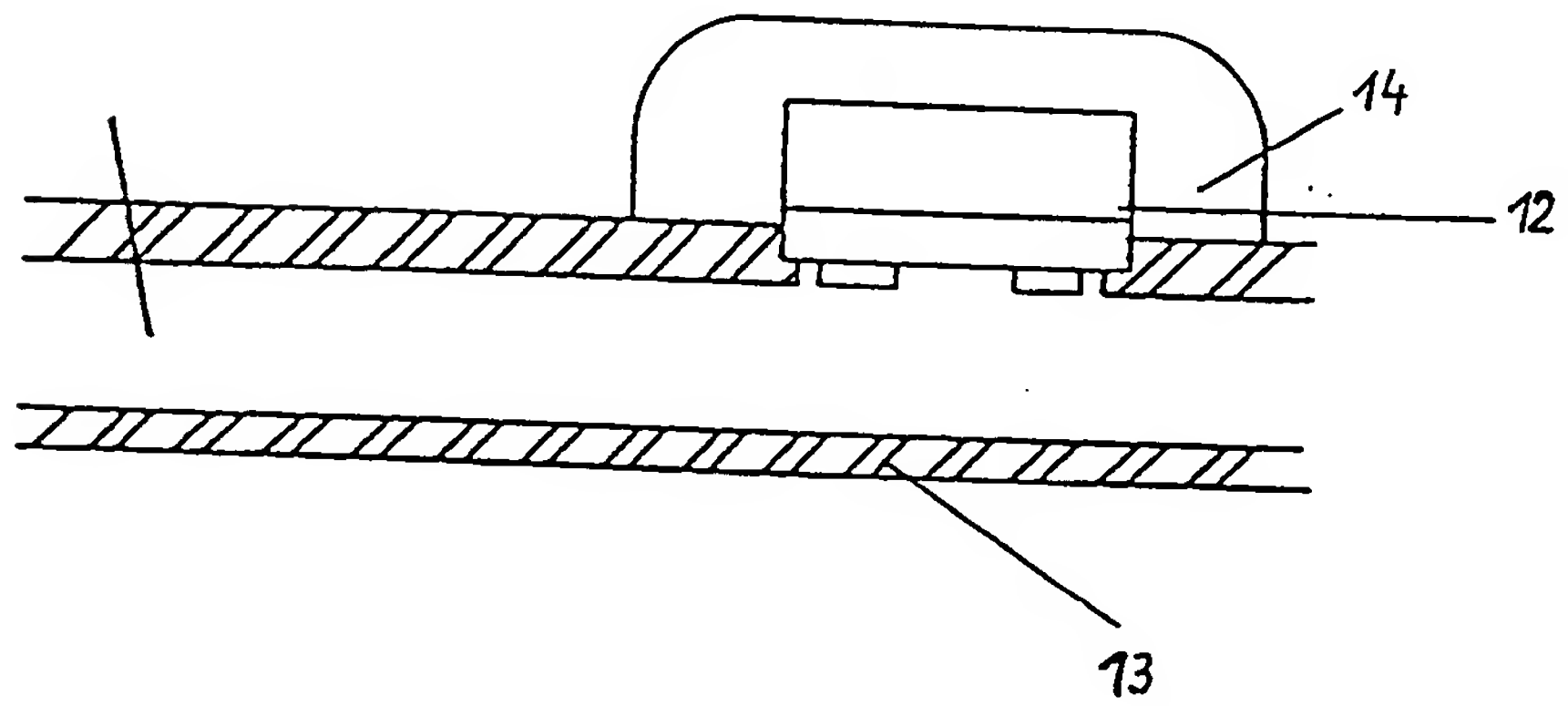


FIG. 17

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.⁵ G01N 27/28; G01N 27/46; G01N 27/30**II. FIELDS SEARCHED**Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.⁵

G01N

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ***III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| A | US, A., 4568445 (CATES) 04 February 1986 see column 2, lines 8-50 see abstract; figures 1,2 | 1,5,12 |
| A | US, A, 4488939 (FU) 18 December 1984 see column 3, line 48 - column 5, line 66; figures 1-4 | 1-3,5,8 |
| A | EP, A, 151197 (DU PONT DE NEMOURS) 14 August 1985 see page 19, line 16 - page 23, line 15 see abstract; figures 1,2 | 1,3,5,13,16 |
| A | US, A, 4439303 (COCCHI) 27 March 1984 see column 9, line 66 - column 11, line 9 see abstract; figure 10 | 1-3,5 |
| A | US, A, 4100048 (POMPEI) 11 July 1978 see column 4, line 60 - column 5, line 60; figures 1,2 | 1,13,15 |
| A | GB, A, 1505343 (BUTLER) 30 March 1978 see page 2, line 98 - page 3, line 60; figures 1,2 | 1,3,7,13,15 |

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

13 June 1990 (13.06.90)

Date of Mailing of this International Search Report

28 June 1990 (28.06.90)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

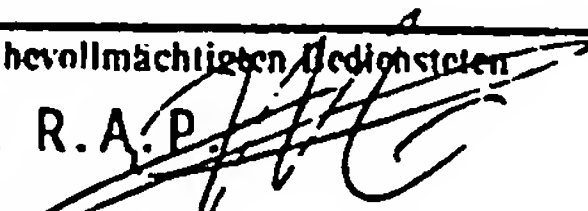
**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. AT 9000027**

SA 35743

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

13/06/90

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-4568445 | 04-02-86 | None | |
| US-A-4488939 | 18-12-84 | None | |
| EP-A-151197 | 14-08-85 | US-A- 4454007 | 12-06-84 |
| | | CA-A- 1207027 | 01-07-86 |
| | | JP-A- 60171446 | 04-09-85 |
| US-A-4439303 | 27-03-84 | CA-A- 1211076 | 09-09-86 |
| US-A-4100048 | 11-07-78 | FR-A- 2245248 | 18-04-75 |
| | | CA-A- 1028006 | 14-03-78 |
| | | CH-A- 575600 | 14-05-76 |
| | | DE-A, C 2443863 | 10-04-75 |
| | | GB-A- 1473715 | 18-05-77 |
| | | JP-A, B, C 50059091 | 22-05-75 |
| | | NL-A- 7412285 | 24-03-75 |
| | | SE-B- 394327 | 20-06-77 |
| | | SE-A- 7411655 | 21-03-75 |
| GB-A-1505343 | 30-03-78 | CA-A- 1032224 | 30-05-78 |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int.Kl. 5 G01N27/28 ; G01N27/46 ; G01N27/30 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Kl. 5 | G01N | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ | | |
| Art. ¹⁰ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| A | US,A,4568445 (CATES) 04 Februar 1986 siehe Spalte 2, Zeilen 8 - 50 siehe Zusammenfassung; Figuren 1, 2 --- | 1, 5, 12 |
| A | US,A,4488939 (FU) 18 Dezember 1984 siehe Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 5, Zeile 66; Figuren 1-4 --- | 1-3, 5, 8 |
| A | EP,A,151197 (DU PONT DE NEMOURS) 14 August 1985 siehe Seite 19, Zeile 16 - Seite 23, Zeile 15 siehe Zusammenfassung; Figuren 1, 2 --- | 1, 3, 5, 13, 16 |
| A | US,A,4439303 (COCCHI) 27 März 1984 siehe Spalte 9, Zeile 66 - Spalte 11, Zeile 9 siehe Zusammenfassung; Figur 10 --- | 1-3, 5 |
| A | US,A,4100048 (POMPEI) 11 Juli 1978 siehe Spalte 4, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 60; Figuren 1, 2 | 1, 13, 15 |
| <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"T" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 13. JUNI 1990 | 28. 06. 90 | |
| Internationale Recherchenbehörde | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten | |
| EUROPAISCHES PATENTAMT | BOSMA R.A.P.  | |

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art | Kenzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | GB,A,1505343 (BUTLER) 30 März 1978 siehe Seite 2, Zeile 98 - Seite 3, Zeile 60; Figuren 1, 2 --- | 1, 3, 7, 13, 15 |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

AT 9000027

SA 35743

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13/06/90

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-4568445 | 04-02-86 | Keine | |
| US-A-4488939 | 18-12-84 | Keine | |
| EP-A-151197 | 14-08-85 | US-A- 4454007 | 12-06-84 |
| | | CA-A- 1207027 | 01-07-86 |
| | | JP-A- 60171446 | 04-09-85 |
| US-A-4439303 | 27-03-84 | CA-A- 1211076 | 09-09-86 |
| US-A-4100048 | 11-07-78 | FR-A- 2245248 | 18-04-75 |
| | | CA-A- 1028006 | 14-03-78 |
| | | CH-A- 575600 | 14-05-76 |
| | | DE-A, C 2443863 | 10-04-75 |
| | | GB-A- 1473715 | 18-05-77 |
| | | JP-A, B, C 50059091 | 22-05-75 |
| | | NL-A- 7412285 | 24-03-75 |
| | | SE-B- 394327 | 20-06-77 |
| | | SE-A- 7411655 | 21-03-75 |
| GB-A-1505343 | 30-03-78 | CA-A- 1032224 | 30-05-78 |

EPO FORM P0473